日本国特許庁

PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

1999年 9月 8日

出 願 番 号 Application Number:

平成11年特許願第254589号

ソニー株式会社

2000年 6月29日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Patent Office



特平11-254589

【書類名】

特許願

【整理番号】

9900124903

【あて先】

特許庁長官殿

【提出日】

平成11年 9月 8日

【国際特許分類】

H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソ

ニー・エナジー・テック内

【氏名】

久山 純司

【発明者】

【住所又は居所】

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソ

ニー・エナジー・テック内

【氏名】

永峰 政幸

【特許出願人】

【識別番号】

000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】

出井 伸之

【代理人】

【識別番号】

100067736

【弁理士】

【氏名又は名称】

小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質電池用正極活物質及び非水電解質電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物を含有してなり、その1次粒子径の大きさが 0.05μ m以上、 10μ m以下で、凝集体を形成しており、BET法により測定される比表面積が $0.2m^2/g$ 以上、 $2m^2/g$ 以下の範囲であることを特徴とする非水電解質電池用正極活物質。

【請求項2】 上記リチウム複合マンガン活物質は、一般式 $Li_xMn_{2-y}M_y$ O $_4$ (ただし、0.90 \le x \le 1.4、y \le 0.30であり、MはTi, V, C r, Fe, Co, Ni, Alからなる群のいずれか1種類以上を表す。)で表されることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池用正極活物質。

【請求項3】 リチウム複合マンガン酸化物の出発原料を所定の組成で混合し、加圧成型した後、600℃以上、900℃以下の温度で焼成することを特徴とする非水電解質電池用正極活物質の製造方法。

【請求項4】 スピネル構造を有し、1次粒子径の大きさが 0.05μ m以上、 10μ m以下で、凝集体を形成しており、BET法により測定される比表面積が $0.2m^2/g$ 以上、 $2m^2/g$ 以下の範囲であるリチウム複合マンガン酸化物を正極活物質として用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水電解質電池用正極及び非水電解質電池に関するものであり、特に、活物質であるスピネル型リチウム複合マンガン酸化物の改良に関する。

[0002]

【従来の技術】

近年、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化に伴い、これらの電子機器の駆動用電源としてよりエネルギー密度の高い二次電池が要求されている。これらの電子機器に使用される二次電池としてはニッケルカドミウム二次電池、鉛蓄電池、ニッケル水素二次電池、リチウムイオン二次電池などが挙げられるが、特

にリチウムイオン二次電池は電池電圧が高く高エネルギー密度を有し、自己放電 も少なく、メモリー効果がない等の特徴を有している。

[0003]

現在、リチウムイオン二次電池では、正極には層状構造を有するコバルト酸リチウム($\text{Li}_{\mathbf{x}}\text{CoO}_{\mathbf{2}}$, $0 \le \mathbf{x} \le 1$)、負極には層状構造のカーボンが用いられるのが一般的である。コバルト酸リチウムは4 V以上の高い電圧特性を示し、またリチウムイオンのドープ、脱ドープに対し比較的安定な構造を保つことができる材料であるが、コバルトは資源的な制約を受けるうえ高価であるために、コバルトを用いない正極材料の実用化が望まれている。

[0004]

コバルトを含まない正極材料の候補としては、層状構造のニッケル酸リチウム $(Li_xNiO_2, 0 \le x \le 1)$ やスピネル構造をとるマンガン酸リチウム (Li_xNiO_4) が挙げられる。特にマンガン酸リチウムは安価で、安全性も高いことから、次世代の正極材料として注目されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、マンガン酸リチウムは高温保存時やサイクル時において、電解 液中へのマンガン溶出による電池特性劣化が指摘されており、実用化のためには マンガン溶出抑制による電池特性改善が必要である。

[0006]

一般にマンガンの電解液中への溶出を防ぐためには、例えば特開平9-147859号公報に記載されているように、正極活物質の比表面積を小さくすることにより電解液との接触面積を小さくすることが有効であるとされているが、比表面積を小さくするとマンガン溶出は低減されるが、一方で比表面積を小さくすることは粒子径が大きくなることにつながり、リチウムドープ脱ドープ時の反応性が悪くなり、高負荷での充放電特性が悪くなるという問題を有している。この反応性の悪さは粒径が大きくなることによりリチウムイオンの拡散が遅くなるためとされており、リチウムの拡散を早くするためには結晶粒径が小さいことが必要である。このように単に粒径を制御するだけではサイクル特性と高負荷特性を両

立させることは困難である。

[0007]

本発明は、このような不都合を解消するために提案されたものであり、サイクル特性と高負荷特性を両立させ得る非水電解質電池用正極活物質を提供することを目的とし、さらにはその製造方法、非水電解質電池を提供することを目的とする。

[0008]

【課題を解決するための手段】

上記の問題を解決するために、正極材料の物性特性とマンガン溶出による電池 劣化の問題を調査した結果、マンガン溶出量はBET法により求めた比表面積の 値に依存し、BET法により求めた比表面積が小さいほどマンガン溶出量が少な くなることを見いだした。さらにBET法により求めた比表面積は、1次粒子径 が小さくてもその1次粒子が凝集体を形成していると小さくなることを見いだし 、焼成条件、粉砕条件を最適化し、1次粒子の大きさとBET法で求めた比表面 積の値を制御することにより本発明を完成させた。ここで言う凝集とは単位粒子 (1次粒子)が化学的結合力により数個集合して複合粒子(2次粒子)を形成し ている状態を言う。

[0009]

すなわち、本発明の非水電解質電池用正極活物質は、スピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物を含有してなり、その1次粒子径の大きさが 0.05μ m以上、 10μ m以下で、凝集体を形成しており、BET法により測定される比表面積が $0.2m^2/g$ 以上、 $2m^2/g$ 以下の範囲であることを特徴とするものである。

[0010]

また、本発明の非水電解質電池は、スピネル構造を有し、1次粒子径の大きさが 0.05μ m以上、 10μ m以下で、凝集体を形成しており、BET法により測定される比表面積が $0.2 m^2/g$ 以上、 $2 m^2/g$ 以下の範囲であるリチウム複合マンガン酸化物を正極活物質として用いることを特徴とするものである。

[0011]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した非水電解質電池用正極活物質、その製造方法、これを 用いた非水電解質電池について説明する。

[0012]

本発明においては、正極活物質としてスピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物を用いるが、その1次粒子径の大きさを 0.05μ m以上、 10μ m以下と規定した。1次粒子径が 10μ mより大きくなると高率放電特性が悪化し、また、 0.05μ mより小さくなれば凝集による十分なマンガン溶出抑制効果が得られない。

[0013]

好ましい 1 次粒子径の大きさは 0 . 1 μ m以上、 5 μ m以下で、さらに好ましくは 0 . 5 μ m以上、 3 μ m以下である。

[0014]

さらに、上記の1次粒子径を有する材料が凝集した時のBET法により測定した比表面積の値が $0.2m^2/g$ 以上、 $2m^2/g$ 以下であると規定した。このように規定した理由としては、比表面積が $0.2m^2/g$ より小さくなると高率放電特性が悪化し、また比表面禎が $2m^2/g$ より大きくなると凝集によってもマンガン溶出が抑制されなくなるからである。

[0015]

比表面積の規定範囲のうち、好ましい範囲は $0.2 \text{ m}^2/\text{g以上}、1 \text{ m}^2/\text{g以}$ 下であり、さらに好ましくは $0.25 \text{ m}^2/\text{g以上}、0.6 \text{ m}^2/\text{g以下である}$ 。

[0016]

上記スピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物(スピネル型マンガン酸リチウム)は、Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Alからなる群のいずれか1種類以上の添加元素を原子比で0.3以下まで含有することができる。添加元素の含有量を原子比で0.3以下と規定した理由としては、添加元素の含有量が0.3より多くなるとスピネル構造を維持することが困難となり電池特性が著しく低下するからである。

[0017]

したがって、上記リチウム複合マンガン活物質は、一般式 Li_{x} Mn_{2-y} M_{y} O_{4} (ただし、0.90 \leq x \leq 1.4、y \leq 0.30であり、MはTi, V, Cr, Fe, Co, Ni, Al からなる群のいずれか1種類以上を表す。)で表すことができる。

[0018]

好ましい添加元素の含有量は O. 15以下であり、より好ましくは O. 10以下である。

[0019]

このようなリチウム複合マンガン酸化物を得るには、リチウム複合マンガン酸化物の出発原料を所定の組成で混合し、加圧成型した後、600℃以上、900℃以下の温度で焼成すればよい。

[0020]

本発明では焼成温度を600℃以上、900℃以下に規定したが、焼成温度が600℃より低いと1次粒子の十分な凝集が起こらず比表面積が小さくならず、また900℃より高いと1次粒子の粗大化が進行し、1次粒子径が規定値より大きくなってしまうからである。好ましい焼成温度は600℃以上、850℃以下であり、さらに好ましくは650℃以上、850℃以下である。

[0021]

以上のように生成されたマンガン酸リチウムを正極活物質として非水電解質電池(例えば非水電解質二次電池)に適用する場合には、例えば以下のような負極と電解液との組み合わせにおいて適用できる。

[0022]

負極には、リチウムを可逆的にドープ脱ドープ可能なものであればよく、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは金属リチウム、リチウム合金の他、ポリアセン、ポリピロール等のポリマーが使用可能である。



電解液には、リチウム塩を電解質として、これを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2ージメトキシエタン、γーブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2ーメチルテトラヒドロフラン、1,3ージオキソラン、スルホラン、アセトニトリル、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の単独もしくは2種類以上の混合溶媒が使用可能である

[0024]

電解質には $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiB(C_6H_5)_4$, LiCl, LiBr, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li 等が使用可能である。

[0025]

また、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液を用いた非水電解液電池 ばかりでなく、マトリクス高分子中に電解質が分散されてなる固体電解質を用い た電池や、膨潤溶媒を含有するゲル状の固体電解質を用いた電池についても適用 可能である。さらに、二次電池のみならず、一次電池についても適用可能である

[0026]

本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

[0027]

次に、本発明を適用した非水電解質電池の具体的構造例、及びその製造方法について説明する。

[0028]

図1に示すのは、円筒型の非水電解質電池の例である。このような非水電解質 電池1は、次のようにして製造される。 [0029]

正極2は、正極活物質(スピネル型のリチウム複合マンガン酸化物)と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

[0030]

負極3は、負極活物質となる炭素材料と、結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を 形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤 を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することがで きる。

[0031]

以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

[0032]

次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を 挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解質電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解質電池1の外部正極となる。

[0033]

次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質 を非水溶媒に溶解させて調製される。 [0034]

次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット11を介して電池缶5をか しめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解質電池1が作製され る。

[0035]

なお、この非水電解質電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

[0036]

【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

[0037]

実験 1

Li原料、Mn原料及び添加元素原料を所定の組成で、合計2kgになるように計量し、回転式ボールミルで5時間混合した。混合した原料を加圧錠剤成型器により400kgf/cm²の圧力で成型を行い、その後大気雰囲気において800℃で15時間焼成を行った。焼成した活物質は振動型ボールミルにより10分間粉砕を行った。

[0038]

[0039]

得られた正極活物質はSEMによる組織観察とBET法による比表面積測定を 行い、1次粒子径と比表面積の値を求めた。

[0040]

このようにして得られた活物質の1次粒子径、比表面積の大きさを表1に示す

[0041]

【表1】

	組成	1次粒子径(μm)	比表面積(m2/g)
実施例1-1	Li1.01Mn204	2.5	0.80
実施例1-2	Li1.02Mn1.98Co0.0204	1.6	0.52
実施例1-3	Li0.96Mn1.90V0.1004	4.0	1.36
実施例1-4	Li1.0Mn1.8Ni0.204	3.1	1.45
実施例1-5	Li1.00Mn1.85Fe0.1504	8.2	1.95
実施例1-6	Li1.10Mn1.75Cr0.2504	3.6	0.84
比較例1-1	Li1.03Mn0.96Ni0.0404	0.8	2.24
比較例1-2	Li0.99Mn0.70A10.3004	2.3	3.58
比較例1-3	Li1.08Mn1.85Co0.1504	5.5	0.17

[0042]

上記の正極活物質を正極材料として、以下に述べる方法で筒型電池を作製し、 電池特性を評価した。

[0043]

正極作製方法は、活物質粉末を86重量%、導電剤としてグラファイトを10重量%,結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 4重量%を混合し、Nーメチルー2ーピロリドン (NMP) に分散させて正極合剤スラリーとした。このスラリーを厚さ20 μ mの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、、乾燥後、ローラープレス機で圧縮して帯状正極を得た。なお、この正極の充填密度を測定したところ2.8g/cm³であった。

[0044]

次に、負極として、粉末状の人造黒鉛90重量%にPVdFを10重量%混合し、NMPに分散させて負極合剤スラリーとした。この合剤スラリーを厚さ10μmの銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥後にローラープレス機で圧縮することにより帯状負極を得た。

[0045]

以上のように作製された帯状正極、帯状負極を多孔質ポリオレフィンフィルム



を介して多数回巻き回し、渦巻き型の電極体を作製した。この電極体をニッケル メッキを施した鉄製電池缶に収納し、当該電極体の上下両面に絶縁板を配置した 。次いで、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電池缶の底部に 溶接した。

[0046]

一方、電解液は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとの体積 混合比が1:1である混合溶液に $1 \mod 1 / \dim^3$ の濃度になるようにLiPF を溶解して非水電解液を調製した。

[0047]

最後に、上述の電極体が組み込まれた電池缶内に電解液を注入した後、絶縁封 ロガスケットを介して電池缶をかしめることにより安全弁、PTC素子並びに電 池蓋を固定し、外径が18mmで高さが65mmの円筒系電池を作製した。

[0048]

正極からのマンガン溶出の指標として初期容量に対する200サイクル後の容量比を、また高率放電特性として放電電流750mAと放電電流4500mAの放電容量比を求めた。結果を表2に示す。

[0049]

【表2】

	200サイクル後容量比(%)	3C/0.5C高率放電容量比(%)
実施例1-1	. 88	72
実施例1-2	82	73
実施例1-3	91	78
実施例1-4	86	74
実施例1-5	83	71
実施例1-6	81	73
比較例1-1	71	74
比較例1-2	65	82
比較例1-3	85	38



表2からわかるように、実施例1-1~1-6のように粉砕混合、加圧成型、 焼成を行い1次粒子径、比表面積が本発明の範囲内となるようにすれば、電池の サイクル容量比と高率放電容量比は良好な値を示すが、比較例で示したように、 粉砕混合、焼成のみを行い1次粒子径、比表面積のどちらかが本発明の範囲から 外れていると、サイクル容量比、高率放電容量比のいずれかが低下する。

[0051]

実験 2

L原料、Mn原料およびNi原料をLi $_{1.0}$ Mn $_{1.8}$ Ni $_{0.2}$ O $_4$ の組成で合計 $_2$ 0 kgになるように計量し、回転式ボールミルで $_3$ 0 時間混合した。混合した原料を加圧錠剤成型器により $_4$ 0 Okgf/cm $_2$ 0 の圧力で成型し、その後大気雰囲気において種々の温度で $_1$ 5 時間焼成を行った後、振動型ボールミルにより $_1$ O分間粉砕を行った。得られた活物質は組織視察とBET法による比表面積測定を行い、 $_1$ 次粒子径と比表面積の値を求めた。

[0052]

表3にその値を示す。

[0053]

【表3】

	焼成温度(℃)	1次粒子径(μm)	比表面積(m2/g)
実施例2-1	600	0.2	1.88
実施例2-2	780	3.5	1.34
実施例2-3	800	3.1	1.45
実施例2-4	900	8.2	0.39
比較例2-1	560	0.04	2.47
比較例2-2	920	13.8	0.18

[0054]

上記の正極活物質を正極材料として、実施例1と同様の方法で筒型電池を作製し、電池特性を評価した。正極からのマンガン溶出の指標として、初期容量に対する200サイクル後の容量比を、高率放電特性として放電電流750mAと放

電電流4500mAの放電容量比を求めた。結果を表4に示す。

[0055]

【表4】

	200サイクル後容量比(%)	3C/0.5C高率放電容量比(%)
実施例2-1	87	73
実施例2-2	84	75
実施例2-3	86	. 74
実施例2-4	83	72
比較例2-1	62	75
比較例2-2	88	32

[0056]

表4から明らかなように、本発明範囲内の温度で焼成を行い、1次粒子径、比表面積が本発明の範囲内であるものは、サイクル後容量比と高率放電容量比が良好な値を示しているが、比較例のように焼成温度が本発明の範囲から外れ、従来のように1次粒子径、比表面積のどちらかが本発明の範囲から外れているものはサイクル容量比、高率放電容量比のいずれかが低下してしまうことがわかる。

[0057]

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、スピネル型リチウム複合マンガン酸化物の1次粒子径と比表面積を規定することにより、マンガン溶出による電池劣化が少なく、高率放電特性の優れた非水電解質電池用正極活物質、非水電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

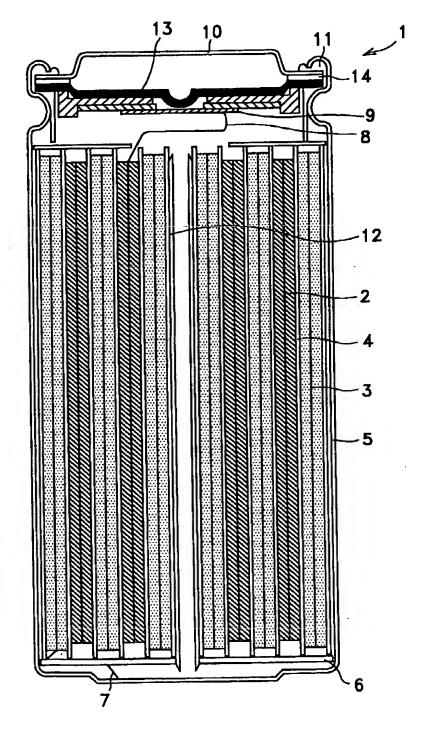
円筒型非水電解質電池の一構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

2 正極、3 負極、4 セパレータ、5 電池缶

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 サイクル特性と髙負荷特性を両立させる。

【解決手段】 スピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物を含有してなる非水電解質電池用正極活物質、さらにはこれを用いた非水電解質電池が開示される。スピネル構造を持つリチウム複合マンガン酸化物は、その1次粒子径の大きさが0.05 μ m以上、10 μ m以下で、凝集体を形成しており、BET法により測定される比表面積が0.2 m^2 /g以上、2 m^2 /g以下の範囲である。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社